

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Patent Number: JP56065146
Publication date: 1981-06-02
Inventor(s): KODERA YOSHIICHI; others: 02
Applicant(s): TOYOBO CO LTD
Requested Patent: ☒ JP56065146
Application Number: JP19790141732 19791031
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08
EC Classification:
Equivalents: JP1539402C, JP62039428B

Abstract

PURPOSE: To prevent the offset of a toner to a heat fixing roll by using noncrystalline polyester and crystalline polyester as the binder resin of the toner.

CONSTITUTION: 50-95pts.wt. Noncrystalline polyester with ≥ 40 deg.C glass transition temp., 80-150 deg.C softening point and 1,000-10,000 number average mol. wt. and 50-5pts.wt. crystalline polyester with ≥ 0 deg.C glass transition temp., 110-220 deg.C m.p. and 8,000-40,000 number average mol. wt. are melted, mixed, pulverized, mixed with carbon black, pulverized with a ball mill, melted, and mixed with a roll mill. This mixture is cooled, finely pulverized, and classified to obtain a toner. When the glass transition temp., softening point and mol. wt. of each of the resins used are without the above-mentioned ranges, the resulting toner has defects such as the occurrence of blocking in storage, or of excess heat generated by fixing.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—65146

⑪ Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
6715—2H

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子写真用トナー

滋賀県滋賀郡志賀町高城434番
地の17

⑮ 特 願 昭54—141732

⑯ 発 明 者 三宅英男

⑰ 出 願 昭54(1979)10月31日

大津市あかね町17番13号

⑱ 発 明 者 小寺宣一

⑰ 出 願 人 東洋紡績株式会社

京都市伏見区桃山毛利長門西町
62番地の2

大阪市北区堂島浜二丁目2番8
号

⑲ 発 明 者 水村裕

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

バインダーがガラス転移温度40℃以上、
軟化点80～150℃および数平均分子量1,000
～10,000の非晶性ポリエステル50～95重量
%とガラス転移温度0℃以上、融点110℃～
220℃および数平均分子量8,000～40,000の
結晶性ポリエステル50～5重量%からなること
を特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は定着ロールへの陸型性において改
良された電子写真用トナーに関する。

従来、種々の画像形成法によりトナー像が形成
され、必要に応じて転写され、最終画像支持体上
にこの画像が定着されることが知られている。用
いられるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に
着色剤を配合した後、微粉化したものが用いられ

る。熱可塑性樹脂としては、ポリステレン樹脂、
ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、
ウレタン樹脂等が知られている。着色剤としては
カーボンブラックが最も多く使用されており、着
色剤は熱可塑性樹脂と配合後、1～20μ程度に
微粉化され、更に鉄粉又はガラスビーズと混合さ
れて静電潜像の現像に用いられている。形成され
たトナー像は熱、圧力により支持体上に定着され
る。従来より、この定着方式は熱によるものが多
く使用されており、紙などの支持体の劣化温度以
下の温度で定着が行なわれている。

ところが最近になつて、複写作業の効率化を計
るため高速定着が叫ばれるようになってきた。従
来の熱定着方式で高速定着を計るためには熱可塑
性樹脂の軟化点を低下し、容易に熱融着するよう
な試みが検討されたが、樹脂の軟化点を低下する
と使用中にトナー粒子が摩擦しブロッキングを起
こすという問題が生じてきた。そこで高速定着の
一方式として、より熱伝導性の良い熱ローラーに
よる定着方法が行なわれるようになってきている。

熱ローラー定着方式は熱定着方式に比べ、熱効率が低いので、より短時間で定着をすることができるといふ長所をもつ反面、トナーが直接熱ロールと接触するため、しばしばトナーが熱ロールに付着し、オフセット現象を引き起こすためその改良が望まれていた。

この改良方法としては、ゴム系樹脂のような圧力感応性のある樹脂等をトナー中に配合する試みが行なわれているが、トナー製造時、均一に分散しにくい、あるいは熱混合後、微粉砕化が困難になるという欠点があり、配合時容易に均一分散し、しかも室温で容易に微粉砕化でき、なおかつ圧力感応性を有することにより熱ローラーへのオフセット現象のない成型性のよいトナー用熱可塑性樹脂が強く望まれていた。

ところでポリエステル樹脂をトナー用バインダーとして用いる試みは、例えば特公昭46-18680号公報、特開昭50-75048号公報、特開昭50-90740号公報、特開昭50-90741号公報等が知られており、1部結晶性セグメントを導入し

- 3 -

キング性を有し、なおかつ熱ローラーに対して優れた成型性を有する電子写真用トナーが得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明はバインダーがガラス転移温度40℃以上、軟化点80～150℃、および数平均分子量1,000～10,000の非晶性ポリエステル50～95重量%とガラス転移温度0℃以上、融点110℃～230℃、および数平均分子量8,000～40,000の結晶性ポリエステル10～5重量%からなることを特徴とする電子写真用トナーである。

本発明の電子写真用トナーは定着時、熱ローラーに対する成型性に優れ、カブリのない鮮明な画像を得ることができ、さらにトナー製造時の微粉砕性及び貯蔵時の耐ブロッキング性に優れている。

本発明の非晶性および結晶性ポリエステルは酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、p-(2-ヒドロ

- 5 -

特開昭56-65146(2)

たブロック共重合ポリエステルについても、例えば特開昭50-87082号公報で知られている。しかしながら、いずれも熱ローラーへのオフセット現象を充分防止できるものではなく、しかも特開昭50-87082号公報はガラス転移温度が室温以下(20℃～100℃)であるため、微粉砕化が極めて困難であるという欠点を有している。

一方、8種類のポリエステル樹脂を使用するというものは、例えば特開昭58-50841号公報等があるが、目的とするところが耐衝撃性、及び低温融解を改良するために10℃以下の低ガラス転移点を有するポリエステル樹脂を配合するもので、熱ローラーへのオフセット性、微粉砕化、及び貯蔵時の耐ブロッキング性は充分なものではない。

本発明者等は上記した問題点を解決するため鋭意研究の結果、バインダーとしてガラス転移温度が40℃以上の非晶性ポリエステル樹脂に融点110℃～230℃の結晶性ポリエステル樹脂を配合することにより、優れた微粉砕性、耐ブロッ

- 4 -

キシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸等があり、アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ポリオール、ビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物等を挙げることができる。

本発明のガラス転移点40℃以上、軟化点80℃～150℃、および数平均分子量1,000～10,000の非晶性ポリエステルは、芳香族ポリカルボン酸成分が60モル%以上、望ましくは80モル%以上含まれ、芳香族ポリカルボン酸の少なくとも50モル%はテレフタル酸であることが好ましい。ア

- 6 -

アルコール成分は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールを単独もしくは併用することにより60モル%以上、望ましくは80モル%以上含まれる。

本発明の非晶性ポリエステルは、ガラス転移温度が40℃以上、望ましくは45℃以上であるが、40℃未満の場合には得られたトナーが貯蔵時ブロッキングを起こし、実用上の欠陥となる。又、同時に軟化点80℃～150℃、望ましくは90℃～180℃を有することが必要であるが、80℃未満では得られたトナーの貯蔵時の安定性が不良となり、150℃を越えると定着時、過大の熱量を必要とするため目的とする高選着性が不良となる。又、数平均分子量が1,000～10,000、望ましくは2,000～6,000であり、分子量が1000未満では得られたトナーは圧力感応性は認められず定着用熱ローラーへの離型性が悪く、逆に10,000を越えると支持体への接着性が不良となり、又微粉砕化が困難になるという欠点が生じてくる。

- 7 -

廣では目的とする圧力感応性が得られず、得られたトナーの熱ローラーへの離型性が悪くなり、一方830℃を越えると、非晶性ポリエステルとの熱重合を高温度で行う必要があり、この場合ポリエステルの分解が起こり再現性の良い高性能のトナーを得ることができない。

本発明の結晶性ポリエステルはポリエステル合成後80℃まで放冷し続いてその状態で1週間放置したときの試料の結晶融解熱がポリエステルのくり返し単位当り100 cal以上の結晶性であることが好ましい。ポリエステルのくり返し単位当りの結晶融解熱が100 cal以下の場合には、目的とする圧力感応性が不十分なものとなり、得られたトナーの熱ローラーへの離型性が悪くなる。特に望ましくは200 cal以上である。

本発明の非晶性ポリエステルと結晶性ポリエステルとの配合比率は非晶性ポリエステル50～95重量%、望ましくは65～90重量%、結晶性ポリエステル50～5重量%、望ましくは55～10重量%であり、非晶性ポリエステルが50

- 9 -

特開昭56- 65146(3)

本発明のガラス転移温度0℃以上、融点110℃～330℃、および数平均分子量8,000～40,000を有する結晶性ポリエステルは芳香族ポリカルボン酸成分が50モル%以上、望ましくは70モル%以上含まれ、芳香族ポリカルボン酸の少なくとも50モル%はテレフタル酸であることが好ましい。アルコール成分は、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールを単独もしくは併用することにより60モル%以上、望ましくは80モル%以上含む。

本発明の結晶性ポリエステルはガラス転移温度が0℃以上、望ましくは33～60℃であるが、0℃未満では、得られたトナーの微粉砕化が困難となるばかりでなく、定着ローラーへの離型性も不十分となる。

本発明の結晶性ポリエステルは示差熱分析装置による明確な結晶の融解ピークを有し、その温度が110℃～330℃、望ましくは180℃～300℃の範囲であることが必要で、110℃未

- 8 -

重量%未満では、熱溶解が困難となり、高選着の目的に適さない。一方、非晶性ポリエステルが95重量%を越えると圧力感応性が悪く、トナーの熱ローラーへの離型性が悪くなる。

本発明のトナーで使用する着色材としては公知の染料、顔料がすべて使用可能であるが、例えば、カーボンブラック、鉄黒、金属錯塩染料、ベンガラ、フタロシアニンブルー、クロム黄、などが挙げられるがこれに限定されるものではない。又、本発明のトナーで使用するキャリアーとしては鉄粉、ニッケル粉、ガラスビーズおよびこれらの表面を樹脂等で処理したものが使用される。

本発明は8種のポリエステルのバインダーとした、微粉砕性、耐ブロッキング性、熱ローラーへの離型性に優れた電子写真用トナーであるが、本発明の性能を損なわない範囲内で公知の熱可塑性樹脂、例えば本発明外のポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、キレレン樹脂、ブチラール樹脂等を

- 10 -

混合又は変成により使用しても良い。これら公知の熱可塑性樹脂の配合量はトナー用バインダー中20重量部を越えないことが好ましい。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ポリエステル¹の製造例および実施例中、単に部とあるのは重量部を意味する。また、樹脂の各種の測定は以下の方法によつた。

・融点、ガラス転移点

示差走査型熱量計(島津製作所製)により、昇温速度10℃/分で測定した。

・結晶融解熱

示差走査型熱量計により昇温速度10℃/分にて測定したものであり、インディウム金属の融解熱を基準にして算出したポリエステルのくり返し単位当りの熱量で示す。

・軟化点

JIS K2381に従つて測定した。

・数平均分子量(蒸気圧法)

分子量測定装置(日立製、115型)により測定した。

- 11 -

・圧力感応性

180℃におけるトナーの溶融粘度をフローマスター(島津製作所製)で、圧力を変えて測定し10⁵kg/cm²荷重下の溶融粘度と10³kg/cm²荷重下の溶融粘度との比で圧力感応性を示した。

非晶性ポリエステルの製造1

ジメチルテレフタレート85部、エチレンジグリコール15部、ネオペンチルグリコール112部および酢酸亜鉛0.18部を混合し150℃〜210℃で8時間エステル交換反応を行つた。次に210℃〜240℃で徐々に減圧し、60分間で20mmHgまで真空にした後、無水トリメリット酸88部を加え、常圧下240℃で80分間反応させポリエステル(A-1)を得た。

ポリエステル(A-1)はガラス転移点58℃、軟化点120℃、数平均分子量8,200を有し、示差走査型熱量計による結晶融解ピークは認められなかつた。又、ポリエステル(A-1)の組成はNMR分析の結果、テレフタル酸98モル%、トリメリット酸10モル%、エチレンジグリコール

- 12 -

68モル%、ネオペンチルグリコール88モル%であつた。同様にしてポリエステル(A-2〜A-4)を得た。これらのポリエステルの測定結果を第1表に示した。

結晶性ポリエステルの製造1

ジメチルテレフタレート388部、ジメチルイソフタレート155部、1,4-ブタンジオール896部およびテトラ-2-ブチルタタレート0.81部を混合し、150℃〜210℃で8時間エステル交換反応を行つた。次に、210℃〜250℃で60分間に20mmHgまで減圧し、更に250℃で0.8mmHg以下の真空下40分間重縮合反応を行いポリエステル(B-1)を得た。

ポリエステル(B-1)はガラス転移点88℃、数平均分子量12000、示差走査型熱量計で153℃に結晶融解による吸熱ピークを持つ結晶性ポリエステルであつた。又、ポリエステル(B-1)の組成はNMR分析の結果、テレフタル酸60モル%、イソフタル酸40モル%、1,4-ブタンジオール100²⁰であつた。同様にしてポリエステル

- 13 -

(B-2〜B-8)を得た。これらのポリエステルの測定結果を第1表に示した。

第 1 表

ポリエステルの成分 (モル%)	ポリエステル						
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-8
テレフタル酸	90	60	80	88	80	75	78
イソフタル酸		40	20		40		25
トリメリット酸	10			5			
コハク酸		10					
セバシン酸				12		25	
エチレンジグリコール	62	95	70			62	
プロピレンジグリコール				70			
ネオペンチルグリコール	38		30				
1,4-ブタンジオール					100		83
1,6-ヘキサレンジオール							17
BPA-2021 ²⁰ 付加物 ²⁰				30			
1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 ²⁰						38	
トリメチロールプロパン		5					
特 性 値							
ガラス転移点(℃)	58	48	80	51	32	38	24
軟化点(℃)	120	98	128	108	-	-	-
融点(℃)	-	-	-	-	152	141	150
数平均分子量	1200	3500	4400	3800	12000	17000	21000

*) ビスフェノールAのエチレンジグリコール付加物

- 14 -

なお結晶性ポリエステル(B-1~B-8)の結晶融解熱は700 cal/単位(B-1)、485 cal/単位(B-2)および880 cal/単位(B-8)であつた。

実施例1

ポリエステル(A-1)100部とポリエステル(B-1)85部とを300℃で熔融混合後粗粉碎したもの100部とカーボンブラック(エフアツクス-8、キヤボット社製)5部とをボールミルで混合粉碎した後、ロールミルにて熔融混合し、冷却後細川式微粉砕機により微粉砕した。得られた微粉末を分級して8~80μを選別しトナーとした。

このトナー10部に対し、キャリア-鉄粉(BFV300/800、日本鉄粉社製)90部を混合し現像剤とした。この現像剤を用い乾式普通紙電子写真複写機(ゼロックス4000、富士ゼロックス社製)で複写を行つたところカブリのない鮮明な画像が得られた。

なお用いたトナーの圧力感応性を評価したところ

-16-

特開56-65146(5)

ろ180℃で100μ/cm荷重下の熔融粘度に対する10μ/cm荷重下の熔融粘度の比は85であつた。また、このトナーを85℃の恒温槽内に1週間放置しておいたがブロッキングは全く生じなかつた。

実施例2~4

実施例1と同様の方法によりポリエステル(A-1)~(A-4)とポリエステル(B-1)~(B-8)をそれぞれ表2に示される割合で使用しトナー及び現像剤を製造し、乾式普通紙電子写真複写機により複写を行つた。その結果を第3表に示した。

以下空白

-16-

第 3 表

ポリエステル (wt%)	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
A-1	80				100		80
A-2		75					
A-3			80				
A-4				75			
B-1	20			25		100	70
B-2		25					
B-3			20				
特性値及び評価							
カブリの有無	無	無	無	無	有	定	有
鮮 明 性	良好	良好	良好	良好	良好	悪	不良
粉 砕 性	良好	良好	良好	良好	良好	悪	不良
ブロッキング性	良好	良好	良好	良好	良好	悪	良好
熔融粘度比 ^{*)}	25	12	9	44	10	1	100

*) 130℃における100μ/cm荷重下の熔融粘度に対する10μ/cm荷重下の熔融粘度の比率。

比較例1~3

実施例1と同様の方法によりポリエステル(A-1)と(B-1)を用い第3表に示される割合

-17-

でトナー、現像剤を製造し、複写試験を行つた。その結果を第3表に示した。

非晶性ポリエステルの製造2

ジメチルテラフタレート184部、ジメチルイソフタレート158部、エチレングリコール159部、ネオペンチルグリコール160部、酢酸亜鉛0.19部および三酸化アンチモン0.16部を混合し、150℃~220℃で8時間エステル交換反応を行なつた後、セベリン酸48部を加え220℃~250℃、30分エステル化反応を行なつた。次いで、250℃~280℃、1時間かけて80mmHgまで減圧し、更に0.8mmHg以下、280℃で1時間重縮合反応を行ないポリエステル(A-5)を得た。

ポリエステル(A-5)はガラス転移点48℃、軟化点148℃、数平均分子量15,000を示し、示差走査型熱量計による結晶吸熱ピークは認められなかつた。

又、ポリエステル(A-5)の組成はNMR分析の結果、テラフタル酸50モル%、イソフタル

-18-

酸 40 モル%, セバシン酸 10 モル%, エチレン
グリコール 50 モル%, ネオペンタグリコール
40 モル% であつた。

同様の方法によりポリエステル (A-6) ~ (A-7) を得た。これらのポリエステルの特性値
を第 8 表に示した。

結晶性ポリエステルの製造 2

上記非晶性ポリエステルの製造 3 と同様の方法
により製造したポリエステル (B-4) ~ (B-7)
特性値を第 8 表に示した。

第 8 表

ポリエステルの成分 (モル%)	ポリエステル						
	A-6	A-6	A-7	B-4	B-5	B-6	B-7
テラフタル酸	50	70	80	55	50	45	100
イソフタル酸	40		20		40	45	
セバシン酸	10	30		45		10	
エチレングリコール	52	55	70	100			100
ネオペンタグリコール	48	45	30				
1,4-ブタンジオール					100	100	
特性値							
ガラス転移点 (°C)	48	7	32	-25	25	10	67
軟化点 (°C)	142	123	67	-	-	-	-
融点 (°C)	-	-	-	130	153	102	265
数平均分子量	15000	20000	840	15000	2500	18000	17000

- 19 -

特開 56-65148(6)

なお結晶性ポリエステル (B-4 ~ B-7) の
結晶融解熱は 140 cal/単位 (B-4)、780
cal/単位 (B-5)、845 cal/単位 (B-6)
および 8500 cal/単位 (B-7) であつた。

比較例 4 ~ 11

実施例 1 と同様の方法により各種ポリエステ
ルを用い第 4 表に示されている割合で、トナー、現
像剤を製造し、複写試験を行つた。その結果を第
4 表に示した。

以下余白

- 20 -

第 4 表

ポリエステル (%)	比 較 例							
	4	5	6	7	8	9	10	11
A-1	80	80	80	80	80			
A-5						80		
A-6					20		80	
A-7								80
B-1						20	10	20
B-4	20							
B-5		30						
B-6			20					
B-7				20				
特性値及び評価								
カブリの有無	有	有	有	有	有	無	有	有
鮮明性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
解粉性	不良	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良
耐ブロッカング性	不良	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良
解粉粘着比	1.5	1.3	1.3	不可	1.3	1.4		1.0

実施例 4

ポリエステル (A-8) 100 部とポリエステ
ル (B-8) 90 部とを 300 °C で溶融混合後、
粗粉砕したもの 100 部に対しエポキシ樹脂 (エ
ピユート 1004、シエル化学製) 10 部とカーボ
ンブラック (エフアックス-8、キヤボット社製)

- 21 -

5 部とをボールミルで混合粉砕した後、ローリミ
ルにて溶融混合した。冷却後、細川式微粉砕機に
より微粉砕した。得られた微粉末を分級して 8 ~
20 μ を選別しトナーとした。このトナー 10 部
に対しキャリア-鉄粉 (EFV 800/800、
日本鉄粉社製) 90 部を混合し現像剤とした。こ
の現像剤を用い乾式普通紙電子写真複写機 (ゼロ
ックス 4000、富士ゼロックス社製) で複写を行
つたところカブリのない鮮明な画像が得られた。

なお用いたトナーの圧力感応性を評価したとこ
ろ、180 °C で 100 kg/cm² 荷重下の溶融粘度に
対する 10 kg/cm² 荷重下の溶融粘度の比は 1.8 で
あつた。またこのトナーを 85 °C 恒温槽内に 1 週
間放置しておいたがブロッキングは全く起らな
かつた。

特許出願人 東洋紡績株式会社

- 22 -